



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000173343 A**(43) Date of publication of application: **23 . 06 . 00**

(51) Int. Cl

**H01B 1/06**  
**C08K 5/55**  
**C08L 55/00**  
**C08L 71/02**  
**// C07F 5/02**  
**C08F290/06**  
**H01M 6/18**  
**H01M 10/40**

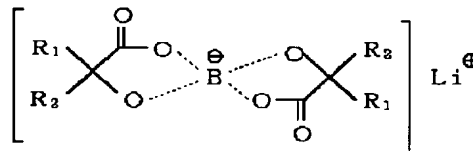
(21) Application number: **10343040**(22) Date of filing: **02 . 12 . 98**(71) Applicant: **JAPAN CARLIT CO LTD:THE**(72) Inventor: **TAKEDA TERUICHI**  
**SHINDO NAGAMITSU**(54) **ION CONDUCTIVE HIGH POLYMER ELECTROLYTE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the safe electrolyte having excellent heat resistance without generating corrosion and danger.

**SOLUTION:** This ion conductive high polymer electrolyte is composed of lithium salt of the organic boron complex compound expressed with a formula (in the formula, R1 means a hydrogen atom, an alkyl group having 1-4 carbon, a substituent or non-substituent benzene ring and a naphthalene ring, and R2 means a substituent or non-substituent benzene ring and naphthalene ring.) and the organic high polymer having polyether segment in a main chain or a side chain thereof. In the case of the organic high polymer having polyether segment in the side chain, mole fraction at the minimum unit of repetition of polyether segment is set at 0.2-0.8.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-173343

(P2000-173343A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
C 0 8 K 5/55		C 0 8 K 5/55	
C 0 8 L 55/00		C 0 8 L 55/00	
71/02		71/02	
// C 0 7 F 5/02		C 0 7 F 5/02	C
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-343040

(22)出願日 平成10年12月2日(1998.12.2)

(71)出願人 000228349

日本カーリット株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72)発明者 武田 照一

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社研究開発センター内

(72)発明者 進藤 修光

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社研究開発センター内

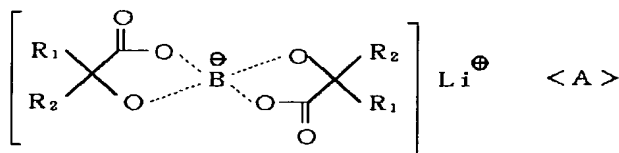
## (54)【発明の名称】 イオン伝導性高分子電解質

## (57)【要約】

【課題】 腐食性や危険性がなく、耐熱性に優れた安全な新規電解質を提供する。

【解決手段】 一般式<A>

## 【化1】

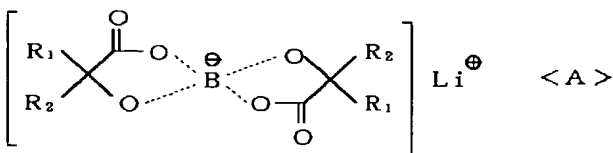


(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示す。)で表される有機ホウ素錯体化合物のリチウム塩と、ポリエーテルセグメントを主鎖または側鎖に有する有機高分子とからなるイオン伝導性高分子電解質であり、また、ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子の場合、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が0.2～0.8である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式&lt;A&gt;

【化1】



(式中、 $\text{R}_1$ は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、 $\text{R}_2$ は、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示す。)で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩とポリエーテルセグメントを有する有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質。

【請求項2】 リチウム塩の含有量が、0.1モル/Kg以上2.2モル/Kg以下であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導性高分子電解質。

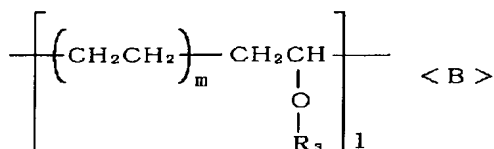
【請求項3】 ポリエーテルセグメントが、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項4】 ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、0.2以上1.0以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子電解質。

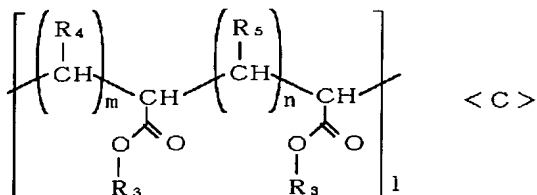
【請求項5】 有機高分子が、ポリエーテルセグメントを側鎖に有し、かつポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、0.2以上0.8以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項6】 ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子が、一般式<B>または一般式<C>

【化2】



【化3】



(式中、 $\text{R}_3$ は、ポリエーテルセグメントを示し、 $\text{R}_4$ 及び $\text{R}_5$ は、水素原子またはメチル基を示す。また1、m及びnは、正の整数を示す。)で表されるくし形構造の化合物であることを特徴とする請求項1から請求項3のい

れか1項に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項7】 ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、3以上18以下であることを特徴とする請求項6に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項8】 ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、0.2以上0.8以下であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載のイオン伝導性高分子電解質。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイの電解質や、プラスチックサーミスタのインピーダンス調整用添加剤等に用いられるイオン伝導性高分子電解質に関し、さらに詳しくは、腐食性や危険性のない安全なイオン伝導性高分子電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話を初めとする携帯端末機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器が普及し、小型、軽量の電源への要求が高まっている。

【0003】 これらの電子機器用電源としては、小型、軽量かつ大容量のニッケル水素電池やリチウム電池等が開発されている。特にリチウム二次電池は、メモリー効果がなく出力電圧が高い等により、二次電池の主流を占めるようになってきた。

【0004】 リチウム電池の電解質としては、テトラフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、トリフルオロ酢酸リチウム( $\text{CF}_3\text{COOLi}$ )等のリチウム塩が知られているが、短絡時における危険性及び充放電特性を考慮して、上記リチウム塩をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン等の非プロトン性高極性溶媒に溶解させた液体電解質として一般に用いられている。

【0005】 しかしながら、このような液体電解質を用いたリチウム電池は、外装缶が破損したり腐食した場合、液漏れを起こし、回路基板に重大な損傷を引き起こしたり、場合によっては火災等の事故を引き起こす恐れがある。

【0006】 より安全な電解質としては、例えば、特開昭63-55811号公報には、三官能性ポリオキシアルキレングリセリン及びアルキレンジイソシアネートを反応させて得られる架橋型樹脂と無機イオン塩からなる固体高分子電解質が、特開平1-107471号公報には、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、二官能基を有する有機物及びグリセリンを反応させて得られる高分子とリチウム塩からなる高分子電解質が、特開平2-138364号公報には、ポリエチレングリコール、三官能性ポリオール及びポリイソシアネートを反応させて得られる架橋重合体とアルカリ金属塩からなる高分子電解質が開示されている。

【0007】これらの高分子電解質は、リチウム電池用電解質としてだけでなく、特開平2-199163号公報に開示されているように、ウレタン樹脂、ナイロン-ウレタン共重合樹脂等の絶縁性有機高分子と混合させ、導電性付与材料としても用いられ、プラスチック製品の帯電防止や電子写真機用各種ロールの導電化等へ幅広く応用されている。

【0008】しかしながら、いずれの場合も、これらの高分子電解質は、上記リチウム塩を溶解させたものであり、液体電解質を固体電解質とすることは可能であるが、外装缶が破損した場合、空気中の水分と反応して強腐食性のフッ化水素が発生したり、加熱による爆発の危険性がある等の問題点が残っていた。

【0009】また、導電性付与材料では、加工後の製品が、皮膚等に接触する機会が多く、強腐食性のフッ化水素を発生させるテトラフルオロリン酸リチウムやトリフルオロ酢酸リチウムを用いることはできず、実用的には、加熱による爆発の危険性のある過塩素酸リチウムを用いるしかなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決し、腐食性や危険性がない安全な新規イオン伝導性高分子電解質を提供することであり、また耐熱性に優れた新規イオン伝導性高分子電解質を提供することである。

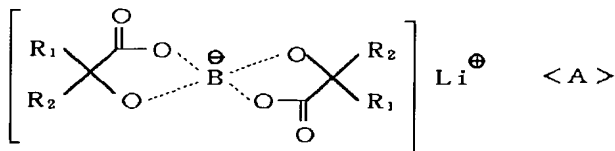
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行った結果、上記課題を達成し得るイオン伝導性高分子電解質を見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、下記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩とポリエーテルセグメントを有する有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質であり、該リチウム塩の含有量が、0.1~2.2モル/Kgであることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質であり、加えて、有機高分子のポリエーテルセグメントが、ポリエチレンオキシド（以下「PEO」と略記）、ポリプロピレンオキシド（以下「PPO」と略記）またはPEO-PPO共重合体から選ばれた1種であることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0013】

【化4】



【0014】式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、

ナフタレン環を示す。

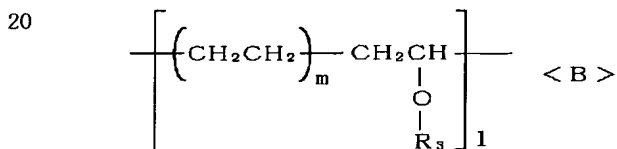
【0015】また、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、ポリエーテルセグメントを有しかつポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩と、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0016】また、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、ポリエーテルセグメントを側鎖に有しかつポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩と、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0017】さらに、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、下記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし型構造の有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

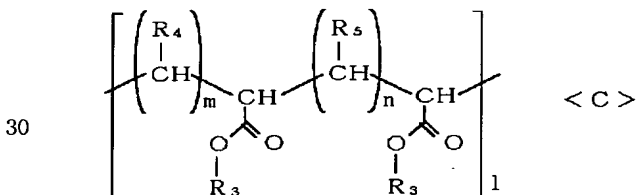
【0018】

【化5】



【0019】

【化6】



【0020】式中、R<sub>3</sub>は、ポリエーテルセグメントを示し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子またはメチル基を示す。また1、m及びnは、正の整数を示す。

【0021】また、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、上記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし型構造の有機高分子とからなるイオン伝導性高分子電解質において、有機高分子中のポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩と、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

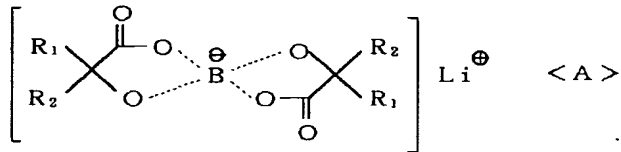
【0022】本発明について、以下、詳細に説明する。

【0023】本発明に用いられるリチウム塩は、有機高分子への溶解性、毒性や環境への負荷、安全性を考慮し、下記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩である。

【0024】

【化7】

5



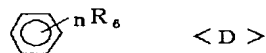
【0025】式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示す。

【0026】R<sub>1</sub>の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基があげられる。

【0027】R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、下記一般式<D>で表されるベンジル酸誘導体の場合、置換基であるR<sub>6</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、R<sub>6</sub>は複数存在してもよく、複数存在する場合は、各々が同一であっても、異なってもよい。nは1～5の正の整数である。

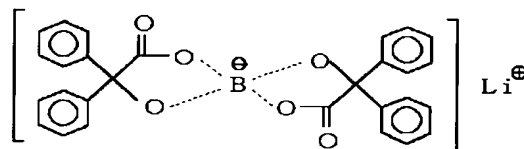
【0028】

【化8】

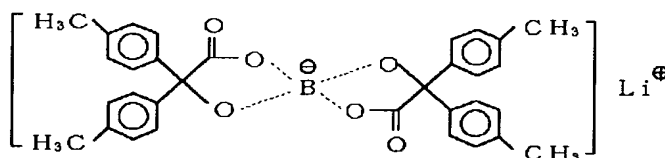


【0029】炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n \*

化合物1



化合物2



【0034】

【化11】

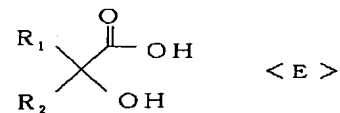
6

\* -ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、iso-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基が、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0030】本発明に用いられるホウ素錯体化合物のリチウム塩を得る方法としては、例えば、下記一般式<E> (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、一般式<A>に同じ。) で表される化合物を、ホウ酸及び水酸化リチウムの水溶液に加え、温度80℃で攪拌しながら約2時間反応させることにより、容易に得られる。

【0031】

【化9】

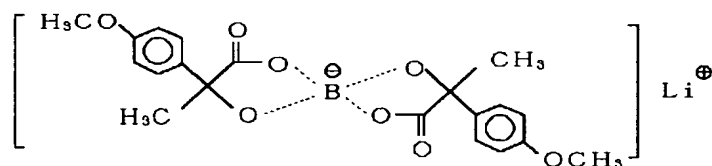


【0032】本発明に用いられるホウ素錯体化合物のリチウム塩を、以下に示す。なお、化合物番号は、実施例中でも共通に用いる。

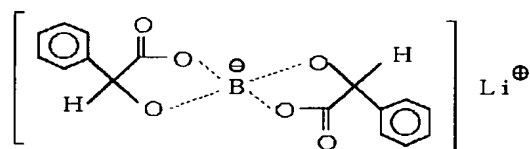
【0033】

【化10】

化合物 3



化合物 4



【0035】また、本発明に用いられる有機高分子は、ポリエーテルセグメントを主鎖または側鎖に有する化合物であり、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率は、0.2~1.0である。

【0036】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率が0.2未満の場合、伝導性が発現しない。

【0037】ポリエーテルセグメントとしては、PEO、PPOまたはPEO-PPO共重合体から選ばれた1種である。

【0038】ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としては、PEO、PPO、PEO-PPO共重合体があげられ、この時、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率は、1.0である。

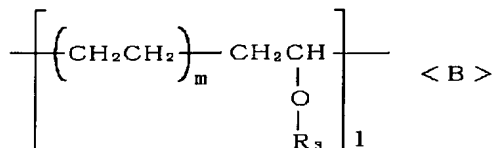
【0039】また、ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子の場合、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率は、0.2~0.8が好ましい。

【0040】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率が、0.2未満の場合、伝導性が発現しない。また0.8より大の場合、ポリエーテルセグメントの割合が多くなり、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する化合物の特性に近づくため、耐熱性が低下する。

【0041】さらに、ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子としては、耐熱性、他の樹脂との相溶性を考慮すると、下記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし形構造の化合物が好ましい。

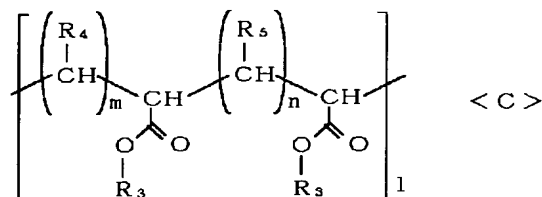
【0042】

【化12】



【0043】

【化13】



20 【0044】式中、R3は、ポリエーテルセグメントを示し、R4及びR5は、水素原子またはメチル基を示す。また1、m及びnは、正の整数を示す。

【0045】ポリエーテルセグメントとしては、PEO、PPOまたはPEO-PPO共重合体から選ばれた1種である。

【0046】上記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし型構造の化合物において、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率は、3~18が好ましい。

30 【0047】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率が3未満の場合、伝導性が発現しない。また18より大の場合、ポリエーテルセグメントの割合が多くなり、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子の特性に近づくため、耐熱性が低下する。

【0048】また、上記一般式<B>または一般式<C>で表される化合物において、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率は、0.2~0.8が好ましい。

40 【0049】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモ分率が、0.2未満の場合、伝導性が発現しない。また0.8より大の場合、ポリエーテルセグメントの割合が多くなり、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子の特性に近づくため、耐熱性が低下する。

【0050】本発明で用いられる一般式<B>で表されるくし型構造の化合物としては、エチレンと脂肪族カルボン酸のビニルエステルとの共重合体のケン化物に、ポリエーテルをグラフト重合させたものがあげられ、脂肪族カルボン酸のビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等があげられ、ポリエーテルとしては、PEO、PPOまたはPEO-PPO共重合体があげられる。

50 【0051】一般式<B>で表されるくし型構造の化合

物は、まず、反応器中、圧力1,400Kg/cm<sup>2</sup>、温度190℃で、重合開始剤tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート及び分子量調整剤プロパンの存在下、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得る。ついで、メチルアルコール、水酸化ナトリウムを加えて、温度65℃で2時間反応させてケン化させた後、温度140℃で揮発物を除去させてエチレン-ビニルアルコール共重合体を得る。さらに、得られた共重合体に水酸化カリウムを加えた後、温度180℃でP

EOを断続的に加えてグラフト重合させることにより得られる。  
【0052】本発明で用いられる一般式<C>で表されるくし型構造の化合物としては、不飽和カルボン酸の重合体、アルキレンと不飽和カルボン酸との共重合体のカルボン酸部に、ポリエーテルをグラフト重合させたものがあげられ、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸等が、アルキレンとしては、エチレン、プロピレン等が、ポリエーテルとしては、PEO、PPO、PEO-PPO共重合体があげられる。

【0053】一般式<C>で表されるくし型構造の化合物は、まず、反応器中、圧力1,400Kg/cm<sup>2</sup>、温度190℃で、重合開始剤tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート及び分子量調整剤プロパンの存在下、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得る。ついで、得られた共重合体に水酸化カリウムを加えた後、温度180℃でPEOを断続的に加えてグラフト重合させることにより得られる。

【0054】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、ホウ素錯体化合物のリチウム塩を、ポリエーテルセグメントを有する有機高分子中に直接添加させて溶解させる方法、あるいは、ホウ素錯体化合物のリチウム塩とポリエーテルセグメントを有する有機高分子とを溶媒に溶解させた後、溶媒を除去させる方法等、一般的なイオン伝導性高分子電解質を得る方法で得ることができる。

【0055】本発明のイオン伝導性高分子電解質中のリチウム塩の含有量は、0.1~2.2モル/Kgである。

【0056】リチウム塩の含有量が0.1モル/Kg未満の場合、キャリアとなるイオン数が不足し、伝導性が発現しない。また、2.2モル/Kgより大の場合、イオン数の増加によりイオンの移動度が低下するため、伝導性が発現しない。

【0057】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、従来のイオン伝導性高分子電解質と同等の伝導度を有し、腐食性や危険性のない安全な新規電解質であり、さらに耐熱性にも優れている。

【0058】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイの電解質、プラスチックサーミスタのインピーダンス調整用添加剤の他、各種有機高分子の静電防止加工用導電材料、センサー等にも用いられる。

## 【0059】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を、実施例及び比較例に基づき説明する。実施例中の「部」は「重量部」を表す。なお、本発明は、これらの実施例によりなんら限定されない。

## 【0060】実施例1

リチウム塩として「化合物1」4.7部（含有量：1.0モル/Kg）、及びくし型構造の有機高分子としてポリクロトン酸のPEOグラフト重合体（平均分子量：5,200、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル数：4、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.8）10部を、アセトン50部に加え、室温で1時間攪拌して溶解させた後、温度40℃に加熱してアセトンを除去させて、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0061】得られた固体を、テフロン製測定用セルに入れ、回路素子測定器（3531Zハイテスタ、日置電機(株)製）を用いて、複素インピーダンス法により、温度25℃での伝導度を測定したところ、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。結果を表3に示す。

【0062】得られた固体の熱安定性を見るため、示差熱重量同時測定装置（TG/DTA6300、セイコー電子工業(株)製）を用いて、分解開始点を測定したところ、360℃であった。結果を表3に示す。

【0063】さらに、リチウム塩による腐食性試験を以下に示す方法により行った。

【0064】得られた固体2部を、ポリウレタン樹脂18部に添加、混合させた後、温度130℃で混練させて、ひも状に成形させた後、細かく切断して、温度150℃のホットプレス上で溶融させた後、プレスしてシートを作製した。得られたシートを室内に放置し、目視にてシートの変化を見たが、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

## 【0065】実施例2

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-クロトン酸共重合体のPEO-PPO共重合体グラフト重合体（平均分子量：5,000、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル数：4、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル分率：0.8）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0066】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が350℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

## 【0067】実施例3

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてポリアクリル酸のPEOグラフト重合体（平均分子量：4,600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル数：3、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：

0.75) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0068】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $340^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0069】実施例4

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-エチレン共重合体のPEO-PPOブロック共重合体グラフト重合物（平均分子量：4,600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：4、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.55）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0070】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $340^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0071】実施例5

実施例1において、リチウム塩として「化合物4」2.6部（含有量：0.8モル/Kg）、及びくし型構造の有機高分子としてエチレン-ビニルアルコール（以下「VA」と略記）共重合体のPEO-PPOブロック共重合体グラフト重合物（平均分子量：4,500、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：18、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.69）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0072】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $330^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0073】実施例6

実施例1において、リチウム塩として「化合物3」2.8部（含有量：0.7モル/Kg）、及びくし型構造の有機高分子としてエチレン-VA共重合体のPEOグラフト重合物（平均分子量：4,000、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：10、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.55）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0074】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $310^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0075】実施例7

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてポリクロトン酸のPEOグラフト重合物（平均分子量：5,200、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：18、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：

0.95) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0076】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $250^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0077】実施例8

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-エチレン共重合体のPEO-PPO共重合体グラフト重合物（平均分子量：4,600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：20、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.67）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0078】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $240^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0079】実施例9

リチウム塩として「化合物1」7.1部（含有量：1.5モル/Kg）を、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体（平均分子量：1,300、PEO/PPOモル比=3/7、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：1.0）10部に加えた後、温度 $40^\circ\text{C}$ で1時間攪拌しながら溶解させて、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0080】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $230^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0081】実施例10

実施例9において、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体（平均分子量：2,200、PEO/PPOモル比=1/9、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：1.0）10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0082】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $260^\circ\text{C}$ であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0083】実施例11

実施例9において、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体（平均分子量：1,700、PEO/PPOモル比=1/1、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：1.0）10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0084】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が $240^\circ\text{C}$ であった。



また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0085】実施例12

実施例9において、リチウム塩として「化合物2」6.4部（含有量：1.2モル/Kg）、及びポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO（平均分子量：600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：1.0）10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0086】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が230℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0087】実施例13

実施例9において、リチウム塩として「化合物3」4.9部（含有量：1.2モル/Kg）、及びポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPPO（平均分子量：2,000、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：1.0）10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0088】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が240℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0089】比較例1

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-エチレン共重合体のPEO-PPO共重合体グラフト重合物（平均分子量：4,700、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：10、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.1）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $4.1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

#### 【0090】比較例2

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてポリクロトン酸のPEOグラフト重合物（平均分子量：5,200、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：2、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.67）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $5.4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

#### 【0091】比較例3

実施例1において、リチウム塩として「化合物1」0.2部（含有量：0.05モル/Kg）を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表\*

\*2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $4.7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

#### 【0092】比較例4

実施例1において、リチウム塩として「化合物1」14.1部（含有量：3.0モル/Kg）を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $5.2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

#### 【0093】比較例5

グローブボックス内で、リチウム塩としてテトラフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）1.5部（含有量：1.0モル/Kg）を、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体（平均分子量：1,300、PEO/PPOモル比=3/7、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：1.0）10部に加えた後、1時間攪拌して溶解させ、淡黄色粘状液体を得た。組成を表2に示す。

【0094】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。また、腐食性試験では、発生したフッ化水素によるシートの腐食が3日後に見られ、所々褐色に変色して穴が開いていた。結果を表4に示す。

#### 【0095】比較例6

比較例5において、リチウム塩としてトリフルオロ酢酸リチウム（CF<sub>3</sub>COOLi）1.2部（含有量：1.0モル/Kg）を用いた以外は、比較例5と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表2に示す。

【0096】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。また、腐食性試験では、発生したフッ化水素によるシートの腐食が3日後に見られ、所々褐色に変色して穴が開いていた。結果を表4に示す。

#### 【0097】比較例7

比較例5において、リチウム塩として過塩素酸リチウム（LiClO<sub>4</sub>）1.1部（含有量：1.0モル/Kg）を用いた以外は、比較例5と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表2に示す。

【0098】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が180℃であったが、過塩素酸リチウムにより異常な発熱を伴い、180℃以上で加熱することは、非常に危険であった。結果を表4に示す。

#### 【0099】

#### 【表1】

実施例	リチウム塩 (含有量: モル/Kg)	部	有機高分子 部 (平均分子量, ポリエーテルケイメント繰返し最小単位のモル数, モル分率)
1	化合物 1	4.7(1.0)	ポリクロトン酸の PEO グraft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 4, モル分率: 0.8)
2	化合物 1	4.7(1.0)	アクリル酸-クロトン酸共重合体の PEO-PPO 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 5000, モル数: 4, モル分率: 0.8)
3	化合物 1	4.7(1.0)	ポリアクリル酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 4600, モル数: 3, モル分率: 0.75)
4	化合物 1	4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PPO 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4600, モル数: 4, モル分率: 0.55)
5	化合物 4	2.6(0.8)	エチレン-VA 共重合体の PEO-PPO 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4500, モル数: 18, モル分率: 0.69)
6	化合物 3	2.8(0.7)	エチレン-VA 共重合体の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 4000, モル数: 10, モル分率: 0.55)
7	化合物 1	4.7(1.0)	ポリクロトン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 18, モル分率: 0.95)
8	化合物 1	4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PPO 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4600, モル数: 20, モル分率: 0.67)
9	化合物 1	7.1(1.5)	PEO-PPO 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)
10	化合物 1	7.1(1.5)	PEO-PPO 共重合体 10 (平均分子量: 2200, モル分率: 1.0)
11	化合物 1	7.1(1.5)	PEO-PPO 共重合体 10 (平均分子量: 1700, モル分率: 1.0)
12	化合物 2	6.4(1.2)	PEO 10 (平均分子量: 600, モル分率: 1.0)
13	化合物 3	4.9(1.2)	PPO 10 (平均分子量: 2000, モル分率: 1.0)

【0100】

【表2】

比較例	リチウム塩 (含有量: モル/Kg)	部	有機高分子 部 (平均分子量, ポリエーテルケイメント繰返し最小単位のモル数, モル分率)
1	化合物 1	4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PPO 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4700, モル数: 10, モル分率: 0.1)
2	化合物 1	4.7(1.0)	ポリクロトン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 2, モル分率: 0.67)
3	化合物 1	0.2(0.05)	ポリクロトン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 4, モル分率: 0.8)
4	化合物 1	14.1(3.0)	ポリクロトン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 4, モル分率: 0.8)
5	LiPF <sub>6</sub>	1.5(1.0)	PEO-PPO 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)
6	CF <sub>3</sub> COOLi	1.2(1.0)	PEO-PPO 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)
7	LiClO <sub>4</sub>	1.1(1.0)	PEO-PPO 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)

【0101】

【表3】

実施例	イオン伝導度 (S/cm)	分解点 (°C)	腐食の有無
1	$1.6 \times 10^{-5}$	360	なし
2	$1.5 \times 10^{-5}$	350	なし
3	$1.7 \times 10^{-5}$	340	なし
4	$1.6 \times 10^{-5}$	340	なし
5	$1.6 \times 10^{-5}$	330	なし
6	$1.8 \times 10^{-5}$	310	なし
7	$2.3 \times 10^{-5}$	250	なし
8	$2.0 \times 10^{-5}$	240	なし
9	$2.8 \times 10^{-5}$	230	なし
10	$2.6 \times 10^{-5}$	260	なし
11	$2.7 \times 10^{-5}$	240	なし
12	$2.1 \times 10^{-5}$	230	なし
13	$2.0 \times 10^{-5}$	240	なし

【0102】

【表4】

比較例	イオン伝導度 (S/cm)	分解点 (°C)	腐食の有無
1	$4.1 \times 10^{-8}$	—	—
2	$5.4 \times 10^{-8}$	—	—
3	$4.7 \times 10^{-8}$	—	—
4	$5.2 \times 10^{-8}$	—	—
5	$1.1 \times 10^{-5}$	—	あり
6	$1.0 \times 10^{-5}$	—	あり
7	$1.2 \times 10^{-5}$	180	—

【0103】

【発明の効果】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、従来のイオン伝導性高分子電解質と同等の伝導度を有し、かつ腐食性や危険性のない安全な新規電解質であり、耐熱性にも優れている。

\*

\*【0104】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイの電解質、プラスチックサーミスタのインピーダンス調整用添加剤の他、各種有機高分子の静電防止加工用導電材料、センサー等にも用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 290/06

H01M 6/18

10/40

識別記号

F I

C08F 290/06

H01M 6/18

10/40

ターマコード' (参考)

E

B

CLIPPEDIMAGE= JP02000173343A

PAT-NO: JP02000173343A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000173343 A

TITLE: ION CONDUCTIVE HIGH POLYMER ELECTROLYTE

PUBN-DATE: June 23, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEDA, TERUICHI	N/A
SHINDO, NAGAMITSU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAPAN CARLIT CO LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP10343040

APPL-DATE: December 2, 1998

INT-CL (IPC): H01B001/06;C08K005/55 ;C08L055/00 ;C08L071/02 ;C07F005/02  
;C08F290/06 ;H01M006/18 ;H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the safe electrolyte having excellent heat resistance without generating corrosion and danger.

SOLUTION: This ion conductive high polymer electrolyte is composed of lithium salt of the organic boron complex compound expressed with a formula (in the formula, R1 means a hydrogen atom, an alkyl group having 1-4 carbon, a substituent or non-substituent benzene ring and a naphthalene ring, and R2 means a substituent or non-substituent benzene ring and naphthalene ring.) and the organic high polymer having polyether segment in a main chain or a side chain thereof. In the case of the organic high polymer having polyether segment in the side chain, mole fraction at the minimum unit of repetition of polyether segment is set at 0.2-0.8.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2000-470132  
DERWENT-WEEK: 200125  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ion conductive macromolecular electrolyte for e.g. lithium battery or electrochromic display, comprises organic macromolecule having lithium salt of boron complex compound, and polyether segment

PATENT-ASSIGNEE: JAPAN CARLIT CO LTD[JCAR]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0343040 (December 2, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000173343	June 23, 2000	N/A	010	H01B 001/06

A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000173343A	N/A	1998JP-0343040	December 2, 1998

INT-CL (IPC): C07F005/02; C08F290/06 ; C08K005/55 ; C08L055/00 ;  
C08L071/02 ; H01B001/06 ; H01M006/18 ; H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000173343A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - An ion conductive macromolecular electrolyte comprises an organic macromolecule having the lithium salt of a boron complex compound and a polyether segment.

DETAILED DESCRIPTION - The novel lithium salt of the boron complex compound is of formula (I).

R1 = H, 1-4C alkyl, optionally substituted benzene ring, or naphthalene ring;  
and

R2 = optionally substituted benzene ring, or naphthalene ring.

USE - The ion conductive macromolecular electrolyte is used as an electrolyte for a lithium battery, an electrochromic display, an additive agent for impedance adjustment for a plastic thermistor, a conductive material for antistatic application to various organic macromolecules, or a sensor.

ADVANTAGE - The ion conductive macromolecular electrolyte has electric conductivity equal to that of conventional ion conductive macromolecular electrolytes, and has superior heat resistance. It does not display corrosion and is safe to use.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

ION CONDUCTING MACROMOLECULAR ELECTROLYTIC LITHIUM BATTERY  
ELECTROCHROMIC  
DISPLAY COMPRISE ORGANIC MACROMOLECULAR LITHIUM SALT BORON COMPLEX  
COMPOUND  
POLYETHER SEGMENT

DERWENT-CLASS: A85 E12 L03 X12 X16

CPI-CODES: A09-A03; A10-E01; A12-E01; E05-A; E05-C01; L03-A; L03-E01C;

EPI-CODES: X12-D01C; X16-A02; X16-B01F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A103 A970 B605 B713 B720 B770 B809 B831 B840 C710  
F012 F014 F015 F017 F019 F022 F163 F199 G010 G019  
G100 J5 J522 L9 L942 L999 M1 M113 M119 M150  
M280 M320 M411 M510 M522 M533 M540 M710 M904 M905  
Q454 R023  
Ring Index  
00186 41230  
Specific Compounds  
A3QFTN

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A103 A970 B605 B713 B720 B770 B809 B831 B840 C710  
F012 F014 F015 F017 F019 F022 F163 F199 G013 G019  
G100 J5 J522 L9 L942 L999 M1 M113 M119 M150  
M210 M211 M240 M283 M320 M411 M510 M522 M533 M540  
M710 M904 M905 Q454 R023  
Ring Index  
00186 41230  
Specific Compounds  
A3QFUN

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A103 A970 B605 B713 B720 B770 B809 B831 B840 C710  
F012 F014 F015 F017 F019 F022 F163 F199 G013 G019  
G100 H5 H542 H8 J5 J522 L9 L942 L999 M1  
M113 M119 M210 M211 M240 M272 M282 M320 M411 M510  
M522 M532 M540 M710 M904 M905 Q454 R023  
Ring Index  
00186 41230  
Specific Compounds  
A3QFVN

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

A103 A970 B605 B713 B720 B770 B809 B831 B840 C710  
F012 F014 F015 F017 F019 F022 F163 F199 G002 G010  
G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100  
G111 G112 G113 G221 G299 J5 J522 L9 L942 L999  
M1 M113 M115 M119 M150 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M320  
M411 M510 M522 M532 M533 M540 M710 M904 M905 Q454  
R023  
Ring Index  
00186 41230  
Markush Compounds  
200036-88001-N

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 ; M9999 M2153\*R  
; M9999 M2186 ; M9999 M2200 ; M9999 M2051 ; M9999 M2379\*R ; H0282  
; H0000 ; P0055 ; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34

Polymer Index [1.2]

018 ; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 ;  
M9999 M2153\*R ; M9999 M2186 ; M9999 M2200 ; M9999 M2051 ; M9999  
M2379\*R ; H0282 ; H0000 ; P0055 ; P8015 P0975 P0964 D01 D10 D11  
D50 D83 F34

Polymer Index [1.3]

018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 ; R00370  
G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 ; M9999 M2153\*R  
; M9999 M2186 ; M9999 M2200 ; M9999 M2051 ; M9999 M2379\*R ; H0282  
; H0022 H0011 ; P0055 ; P0975\*R P0964 F34 D01 D10

Polymer Index [1.4]

018 ; ND06 ; B9999 B3269 B3190 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; Q9999 Q7512  
; Q9999 Q7498 Q7330 ; Q9999 Q7669 ; B9999 B3305 B3292 B3190 ; B9999  
B4591 B4568 ; B9999 B4682 B4568 ; ND09

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-351377

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-173343  
(P2000-173343A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
C 0 8 K 5/55		C 0 8 K 5/55	
C 0 8 L 55/00		C 0 8 L 55/00	
	71/02		71/02
// C 0 7 F 5/02		C 0 7 F 5/02	C
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-343040

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998.12.2)

(71) 出願人 000228349

日本カーリット株式会社  
東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 武田 照一

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 進藤 修光

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社研究開発センター内

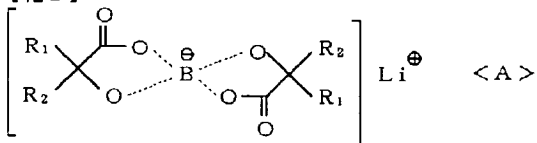
(54) 【発明の名称】 イオン伝導性高分子電解質

(57) 【要約】

【課題】 腐食性や危険性がなく、耐熱性に優れた安全な新規電解質を提供する。

【解決手段】 一般式&lt;A&gt;

【化1】



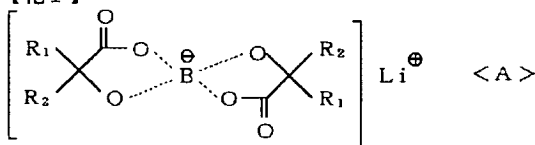
(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示す。)で表される有機ホウ素錯体化合物のリチウム塩と、ポリエーテルセグメントを主鎖または側鎖に有する有機高分子とからなるイオン伝導性高分子電解質であり、また、ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子の場合、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のもル分率が0.2～0.8である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式&lt;A&gt;

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示す。)で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩とポリエーテルセグメントを有する有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質。

【請求項2】 リチウム塩の含有量が、0.1mol/Kg以上2.2mol/Kg以下であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導性高分子電解質。

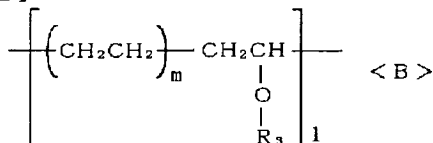
【請求項3】 ポリエーテルセグメントが、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項4】 ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、0.2以上1.0以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子電解質。

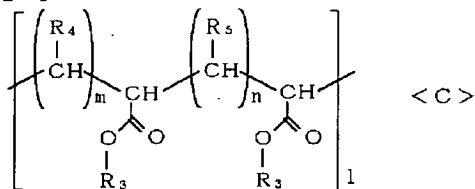
【請求項5】 有機高分子が、ポリエーテルセグメントを側鎖に有し、かつポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、0.2以上0.8以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項6】 ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子が、一般式<B>または一般式<C>

【化2】



【化3】



(式中、R<sub>3</sub>は、ポリエーテルセグメントを示し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子またはメチル基を示す。またl、m及びnは、正の整数を示す。)で表されるくし形構造の化合物であることを特徴とする請求項1から請求項3のい

れか1項に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項7】 ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、3以上18以下であることを特徴とする請求項6に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【請求項8】 ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリチウム塩のモル分率が、0.2以上0.8以下であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載のイオン伝導性高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイの電解質や、プラスチックサーミスタのインピーダンス調整用添加剤等に用いられるイオン伝導性高分子電解質に関し、さらに詳しくは、腐食性や危険性のない安全なイオン伝導性高分子電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話を初めとする携帯端末機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器が普及し、小型、軽量の電源への要求が高まっている。

【0003】これらの電子機器用電源としては、小型、軽量かつ大容量のニッケル水素電池やリチウム電池等が開発されている。特にリチウム二次電池は、メモリー効果がなく出力電圧が高い等により、二次電池の主流を占めるようになってきた。

【0004】リチウム電池の電解質としては、テトラフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、トリフルオロ酢酸リチウム(CF<sub>3</sub>COOLi)等のリチウム塩が知られているが、短絡時における危険性及び充放電特性を考慮して、上記リチウム塩をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン等の非プロトン性高極性溶媒に溶解させた液体電解質として一般に用いられている。

【0005】しかしながら、このような液体電解質を用いたリチウム電池は、外装缶が破損したり腐食した場合、液漏れを起こし、回路基板に重大な損傷を引き起こしたり、場合によっては火災等の事故を引き起こす恐れがある。

【0006】より安全な電解質としては、例えば、特開昭63-55811号公報には、三官能性ポリオキシアルキレングリセリン及びアルキレンジイソシアネートを反応させて得られる架橋型樹脂と無機イオン塩からなる固体高分子電解質が、特開平1-107471号公報には、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、二官能基を有する有機物及びグリセリンを反応させて得られる高分子とリチウム塩からなる高分子電解質が、特開平2-138364号公報には、ポリエチレングリコール、三官能性ポリオール及びポリイソシアネートを反応させて得られる架橋重合体とアルカリ金属塩からなる高分子電解質が開示されている。

【0007】これらの高分子電解質は、リチウム電池用電解質としてだけでなく、特開平2-199163号公報に開示されているように、ウレタン樹脂、ナイロン-ウレタン共重合樹脂等の絶縁性有機高分子と混合させ、導電性付与材料としても用いられ、プラスチック製品の帯電防止や電子写真機用各種ロールの導電化等へ幅広く応用されている。

【0008】しかしながら、いずれの場合も、これらの高分子電解質は、上記リチウム塩を溶解させたものであり、液体電解質を固体電解質とすることは可能であるが、外装缶が破損した場合、空気中の水分と反応して強腐食性のフッ化水素が発生したり、加熱による爆発の危険性がある等の問題点が残っていた。

【0009】また、導電性付与材料では、加工後の製品が、皮膚等に接触する機会が多く、強腐食性のフッ化水素を発生させるテトラフルオロリン酸リチウムやトリフルオロ酢酸リチウムを用いることはできず、実用的には、加熱による爆発の危険性のある過塩素酸リチウムを用いるしかなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決し、腐食性や危険性がない安全な新規イオン伝導性高分子電解質を提供することであり、また耐熱性に優れた新規イオン伝導性高分子電解質を提供することである。

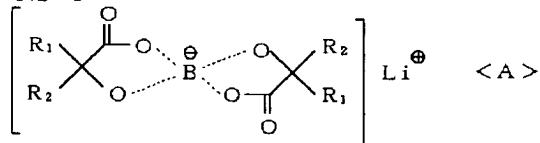
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行った結果、上記課題を達成し得るイオン伝導性高分子電解質を見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、下記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩とポリエーテルセグメントを有する有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質であり、加えて、有機高分子のポリエーテルセグメントが、ポリエチレンオキシド（以下「PEO」と略記）、ポリプロピレンオキシド（以下「PPO」と略記）またはPEO-PPO共重合体から選ばれた1種であることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0013】

【化4】



【0014】式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、

ナフタレン環を示す。

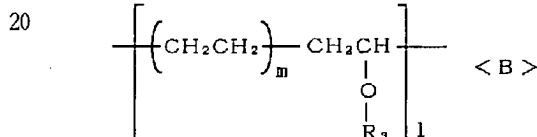
【0015】また、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、ポリエーテルセグメントを有しかつポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル分率が0.2~1.0である有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0016】また、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、ポリエーテルセグメントを側鎖に有しかつポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル分率が0.2~0.8である有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0017】さらに、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、下記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし型構造の有機高分子とからなることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

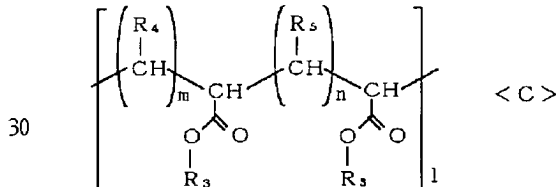
【0018】

【化5】



【0019】

【化6】



【0020】式中、R<sub>3</sub>は、ポリエーテルセグメントを示し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子またはメチル基を示す。またl、m及びnは、正の整数を示す。

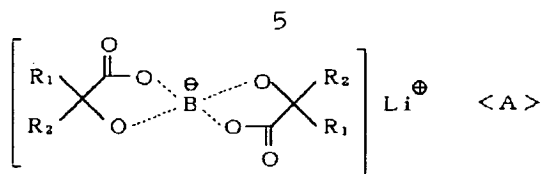
【0021】また、本発明は、上記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩と、上記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし型構造の有機高分子とからなるイオン伝導性高分子電解質において、有機高分子中のポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル数が3~18及び/またはポリエーテルセグメント繰返し最小単位のモル分率が0.2~0.8であることを特徴とするイオン伝導性高分子電解質である。

【0022】本発明について、以下、詳細に説明する。

【0023】本発明に用いられるリチウム塩は、有機高分子への溶解性、毒性や環境への負荷、安全性を考慮し、下記一般式<A>で表されるホウ素錯体化合物のリチウム塩である。

【0024】

【化7】



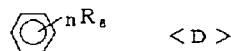
【0025】式中、R<sub>1</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示し、R<sub>2</sub>は、置換または非置換のベンゼン環、ナフタレン環を示す。

【0026】R<sub>1</sub>の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基があげられる。

【0027】R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、下記一般式<D>で表されるベンジル酸誘導体の場合、置換基であるR<sub>6</sub>は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、R<sub>6</sub>は複数存在してもよく、複数存在する場合は、各々が同一であっても、異なってもよい。nは1～5の正の整数である。

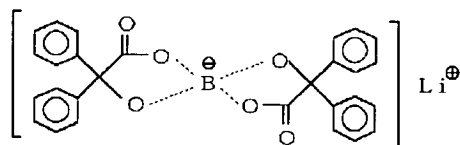
【0028】

【化8】

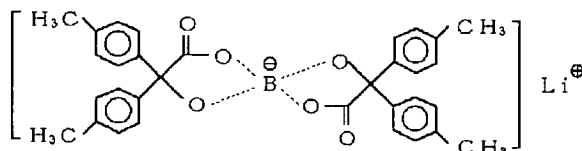


【0029】炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n \*

化合物1



化合物2



【0034】

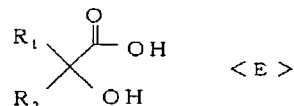
※ ※【化11】

\*-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、iso-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基が、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0030】本発明に用いられるホウ素錯体化合物のリチウム塩を得る方法としては、例えば、下記一般式<E> (式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、一般式<A>に同じ。)で表される化合物を、ホウ酸及び水酸化リチウムの水溶液に加え、温度80℃で攪拌しながら約2時間反応させることにより、容易に得られる。

【0031】

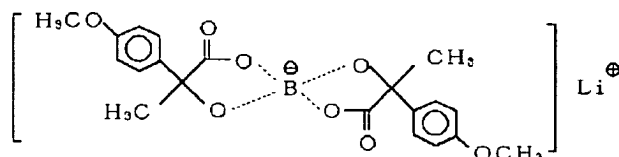
【化9】



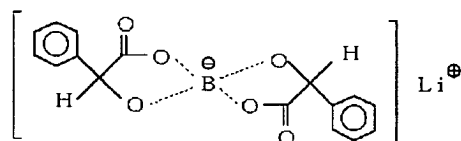
20 【0032】本発明に用いられるホウ素錯体化合物のリチウム塩を、以下に示す。なお、化合物番号は、実施例中でも共通に用いる。

【0033】

【化10】

7  
化合物 3

化合物 4



【0035】また、本発明に用いられる有機高分子は、ポリエーテルセグメントを主鎖または側鎖に有する化合物であり、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率は、0.2~1.0である。

【0036】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率が0.2未満の場合、伝導性が発現しない。

【0037】ポリエーテルセグメントとしては、PEO、PPOまたはPEO-PPO共重合体から選ばれた1種である。

【0038】ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としては、PEO、PPO、PEO-PPO共重合体があげられ、この時、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率は、1.0である。

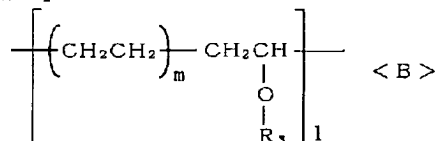
【0039】また、ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子の場合、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率は、0.2~0.8が好ましい。

【0040】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率が、0.2未満の場合、伝導性が発現しない。また0.8より大の場合、ポリエーテルセグメントの割合が多くなり、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する化合物の特性に近づくため、耐熱性が低下する。

【0041】さらに、ポリエーテルセグメントを側鎖に有する有機高分子としては、耐熱性、他の樹脂との相溶性を考慮すると、下記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし形構造の化合物が好ましい。

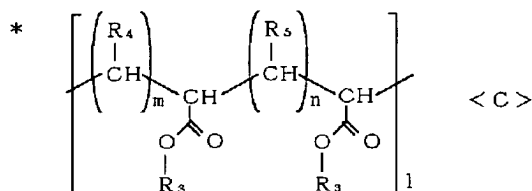
【0042】

【化12】



【0043】

【化13】



20 【0044】式中、R<sub>3</sub>は、ポリエーテルセグメントを示し、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子またはメチル基を示す。またl、m及びnは、正の整数を示す。

【0045】ポリエーテルセグメントとしては、PEO、PPOまたはPEO-PPO共重合体から選ばれた1種である。

【0046】上記一般式<B>または一般式<C>で表されるくし型構造の化合物において、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル数は、3~18が好ましい。

【0047】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル数が3未満の場合、伝導性が発現しない。また18より大の場合、ポリエーテルセグメントの割合が多くなり、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子の特性に近づくため、耐熱性が低下する。

【0048】また、上記一般式<B>または一般式<C>で表される化合物において、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率は、0.2~0.8が好ましい。

【0049】ポリエーテルセグメント繰返し最小単位のリモル分率が、0.2未満の場合、伝導性が発現しない。また0.8より大の場合、ポリエーテルセグメントの割合が多くなり、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子の特性に近づくため、耐熱性が低下する。

【0050】本発明で用いられる一般式<B>で表されるくし型構造の化合物としては、エチレンと脂肪族カルボン酸のビニルエステルとの共重合体のケン化物に、ポリエーテルをグラフト重合させたものがあげられ、脂肪族カルボン酸のビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等があげられ、ポリエーテルとしては、PEO、PPOまたはPEO-PPO共重合体があげられる。

50 【0051】一般式<B>で表されるくし型構造の化合

物は、まず、反応器中、圧力1,400Kg/cm<sup>2</sup>、温度190℃で、重合開始剤tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート及び分子量調整剤プロパンの存在下、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得る。ついで、メチルアルコール、水酸化ナトリウムを加えて、温度65℃で2時間反応させてケン化させた後、温度140℃で揮発物を除去させてエチレン-ビニルアルコール共重合体を得る。さらに、得られた共重合体に水酸化カリウムを加えた後、温度180℃でPEOを断続的に加えてグラフト重合させることにより得られる。

【0052】本発明で用いられる一般式<C>で表されるくし型構造の化合物としては、不飽和カルボン酸の重合体、アルキレンと不飽和カルボン酸との共重合体のカルボン酸部に、ポリエーテルをグラフト重合させたものがあげられ、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸等が、アルキレンとしては、エチレン、プロピレン等が、ポリエーテルとしては、PEO、PPO、PEO-PPO共重合体があげられる。

【0053】一般式<C>で表されるくし型構造の化合物は、まず、反応器中、圧力1,400Kg/cm<sup>2</sup>、温度190℃で、重合開始剤tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート及び分子量調整剤プロパンの存在下、エチレンと酢酸ビニルとを共重合させ、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得る。ついで、得られた共重合体に水酸化カリウムを加えた後、温度180℃でPEOを断続的に加えてグラフト重合させることにより得られる。

【0054】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、ホウ素錯体化合物のリチウム塩を、ポリエーテルセグメントを有する有機高分子中に直接添加させて溶解させる方法、あるいは、ホウ素錯体化合物のリチウム塩とポリエーテルセグメントを有する有機高分子とを溶媒に溶解させた後、溶媒を除去させる方法等、一般的なイオン伝導性高分子電解質を得る方法で得ることができる。

【0055】本発明のイオン伝導性高分子電解質中のリチウム塩の含有量は、0.1~2.2モル/Kgである。

【0056】リチウム塩の含有量が0.1モル/Kg未満の場合、キャリアとなるイオン数が不足し、伝導性が発現しない。また、2.2モル/Kgより大の場合、イオン数の増加によりイオンの移動度が低下するため、伝導性が発現しない。

【0057】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、従来のイオン伝導性高分子電解質と同等の伝導度を有し、腐食性や危険性のない安全な新規電解質であり、さらに耐熱性にも優れている。

【0058】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイの電解質、プラスチックサーミスタのインピーダンス調整用添加剤の他、各種有機高分子の静電防止加工用導電材料、センサー等にも用いられる。

#### 【0059】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を、実施例及び比較例に基づき説明する。実施例中の「部」は「重量部」を表す。なお、本発明は、これらの実施例によりなんら限定されない。

#### 【0060】実施例1

リチウム塩として「化合物1」4.7部（含有量：1.0モル/Kg）、及びくし型構造の有機高分子としてポリクロトン酸のPEOグラフト重合体（平均分子量：5,200、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：4、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.8）10部を、アセトン50部に加え、室温で1時間攪拌して溶解させた後、温度40℃に加熱してアセトンを除去させて、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0061】得られた固体を、テフロン製測定用セルに入れ、回路素子測定器（3531Zハイテスタ、日置電機(株)製）を用いて、複素インピーダンス法により、温度25℃での伝導度を測定したところ、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。結果を表3に示す。

【0062】得られた固体の熱安定性を見るため、示差熱重量同時測定装置（TG/DTA6300、セイコー電子工業(株)製）を用いて、分解開始点を測定したところ、360℃であった。結果を表3に示す。

【0063】さらに、リチウム塩による腐食性試験を以下に示す方法により行った。

【0064】得られた固体2部を、ポリウレタン樹脂18部に添加、混合させた後、温度130℃で混練させて、ひも状に成形させた後、細かく切断して、温度150℃のホットプレス上で溶解させた後、プレスしてシートを製作した。得られたシートを室内に放置し、目視にてシートの変化を見たが、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0065】実施例2

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-クロトン酸共重合体のPEO-PPO共重合体グラフト重合体（平均分子量：5,000、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：4、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：0.8）10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0066】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が350℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0067】実施例3

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてポリアクリル酸のPEOグラフト重合体（平均分子量：4,600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数：3、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率：

0.75) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0068】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が340℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0069】実施例4

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-エチレン共重合体のPEO-PPOブロック共重合体グラフト重合体(平均分子量: 4,600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 4、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 0.55) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0070】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が340℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0071】実施例5

実施例1において、リチウム塩として「化合物4」2.6部(含有量: 0.8mol/Kg)、及びくし型構造の有機高分子としてエチレン-ビニルアルコール(以下「VA」と略記)共重合体のPEO-PPOブロック共重合体グラフト重合体(平均分子量: 4,500、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 18、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 0.69) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0072】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が330℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0073】実施例6

実施例1において、リチウム塩として「化合物3」2.8部(含有量: 0.7mol/Kg)、及びくし型構造の有機高分子としてエチレン-VA共重合体のPEOグラフト重合体(平均分子量: 4,000、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 10、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 0.55) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0074】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が310℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0075】実施例7

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてポリクロトン酸のPEOグラフト重合体(平均分子量: 5,200、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 18、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 0.55) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

0.95) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0076】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が250℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0077】実施例8

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-エチレン共重合体のPEO-PPO共重合体グラフト重合体(平均分子量: 4,600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 20、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 0.67) 10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表1に示す。

【0078】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が240℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0079】実施例9

リチウム塩として「化合物1」7.1部(含有量: 1.5mol/Kg)を、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体(平均分子量: 1,300、PEO/PPOモル比=3/7、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 1.0) 10部に加えた後、温度40℃で1時間攪拌しながら溶解させて、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0080】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が230℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0081】実施例10

実施例9において、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体(平均分子量: 2,200、PEO/PPOモル比=1/9、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 1.0) 10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0082】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が260℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

#### 【0083】実施例11

実施例9において、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体(平均分子量: 1,700、PEO/PPOモル比=1/1、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位の数: 1.0) 10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0084】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が240℃であった。

また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

【0085】実施例12

実施例9において、リチウム塩として「化合物2」6.4部(含有量:1.2モル/Kg)、及びポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO(平均分子量:600、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率:1.0)10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0086】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が230℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

【0087】実施例13

実施例9において、リチウム塩として「化合物3」4.9部(含有量:1.2モル/Kg)、及びポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPPO(平均分子量:2,000、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率:1.0)10部を用いた以外は、実施例9と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表1に示す。

【0088】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が240℃であった。また腐食性試験では、3ヶ月後でも変化はなかった。結果を表3に示す。

【0089】比較例1

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてアクリル酸-エチレン共重合体のPEO-PPO共重合体グラフト重合体(平均分子量:4,700、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数:10、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率:0.1)10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $4.1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

【0090】比較例2

実施例1において、くし型構造の有機高分子としてポリクロトン酸のPEOグラフト重合体(平均分子量:5,200、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル数:2、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率:0.67)10部を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $5.4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

【0091】比較例3

実施例1において、リチウム塩として「化合物1」0.2部(含有量:0.05モル/Kg)を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表

2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $4.7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

【0092】比較例4

実施例1において、リチウム塩として「化合物1」14.1部(含有量:3.0モル/Kg)を用いた以外は、実施例1と同様にして、淡黄色ワックス状固体を得た。組成を表2に示す。実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $5.2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、伝導性が発現しなかった。結果を表4に示す。

【0093】比較例5

グローブボックス内で、リチウム塩としてテトラフルオロリン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )1.5部(含有量:1.0モル/Kg)を、ポリエーテルセグメントを主鎖に有する有機高分子としてPEO-PPO共重合体(平均分子量:1,300、PEO/PPOモル比=3/7、ポリエーテルセグメント繰返し最小単位モル分率:1.0)10部に加えた後、1時間攪拌して溶解させ、淡黄色粘状液体を得た。組成を表2に示す。

【0094】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。また、腐食性試験では、発生したフッ化水素によるシートの腐食が3日後に見られ、所々褐色に変色して穴が開いていた。結果を表4に示す。

【0095】比較例6

比較例5において、リチウム塩としてトリフルオロ酢酸リチウム( $\text{CF}_3\text{COOLi}$ )1.2部(含有量:1.0モル/Kg)を用いた以外は、比較例5と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表2に示す。

【0096】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。また、腐食性試験では、発生したフッ化水素によるシートの腐食が3日後に見られ、所々褐色に変色して穴が開いていた。結果を表4に示す。

【0097】比較例7

比較例5において、リチウム塩として過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )1.1部(含有量:1.0モル/Kg)を用いた以外は、比較例5と同様にして、淡黄色粘状液体を得た。組成を表2に示す。

【0098】実施例1と同様にして測定した伝導度は、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、分解開始点が180℃であったが、過塩素酸リチウムにより異常な発熱を伴い、180℃以上で加熱することは、非常に危険であった。結果を表4に示す。

【0099】

【表1】

実施例	リチウム塩 (含有量:モル/Kg)	有機高分子 部 (平均分子量, ポリアリレート単位繰返し最小単位のモル数, モル分率)
1	化合物1 4.7(1.0)	ポリアリレート酸の PEO グraft 重合体 10 (平均分子量:5200, モル数:4, モル分率:0.8)
2	化合物1 4.7(1.0)	アクリル酸-クロトン酸共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量:5000, モル数:4, モル分率:0.8)
3	化合物1 4.7(1.0)	ポリアクリル酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量:4600, モル数:3, モル分率:0.75)
4	化合物1 4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量:4600, モル数:4, モル分率:0.55)
5	化合物4 2.6(0.8)	エチレン-VA 共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量:4500, モル数:18, モル分率:0.69)
6	化合物3 2.8(0.7)	エチレン-VA 共重合体の PEO graft 重合体 10 (平均分子量:4000, モル数:10, モル分率:0.55)
7	化合物1 4.7(1.0)	ポリアリレート酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量:5200, モル数:18, モル分率:0.95)
8	化合物1 4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量:4600, モル数:20, モル分率:0.67)
9	化合物1 7.1(1.5)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量:1300, モル分率:1.0)
10	化合物1 7.1(1.5)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量:2200, モル分率:1.0)
11	化合物1 7.1(1.5)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量:1700, モル分率:1.0)
12	化合物2 6.4(1.2)	PEO 10 (平均分子量:600, モル分率:1.0)
13	化合物3 4.9(1.2)	PP0 10 (平均分子量:2000, モル分率:1.0)

【0100】

\* \* 【表2】

比較例	リチウム塩 (含有量:モル/Kg)	有機高分子 部 (平均分子量, ポリアリレート単位繰返し最小単位のモル数, モル分率)
1	化合物1 4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量:4700, モル数:10, モル分率:0.1)
2	化合物1 4.7(1.0)	ポリアリレート酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量:5200, モル数:2, モル分率:0.67)
3	化合物1 0.2(0.05)	ポリアリレート酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量:5200, モル数:4, モル分率:0.8)
4	化合物1 14.1(3.0)	ポリアリレート酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量:5200, モル数:4, モル分率:0.8)
5	LiPF <sub>6</sub> 1.5(1.0)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量:1300, モル分率:1.0)
6	CF <sub>3</sub> COOLi 1.2(1.0)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量:1300, モル分率:1.0)
7	LiClO <sub>4</sub> 1.1(1.0)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量:1300, モル分率:1.0)

【0101】

※ ※ 【表3】



実施例	イオン伝導度 (S/cm)	分解点 (°C)	腐食の有無
1	$1.6 \times 10^{-5}$	360	なし
2	$1.5 \times 10^{-5}$	350	なし
3	$1.7 \times 10^{-5}$	340	なし
4	$1.6 \times 10^{-5}$	340	なし
5	$1.6 \times 10^{-5}$	330	なし
6	$1.8 \times 10^{-5}$	310	なし
7	$2.3 \times 10^{-5}$	250	なし
8	$2.0 \times 10^{-5}$	240	なし
9	$2.8 \times 10^{-5}$	230	なし
10	$2.6 \times 10^{-5}$	260	なし
11	$2.7 \times 10^{-5}$	240	なし
12	$2.1 \times 10^{-5}$	230	なし
13	$2.0 \times 10^{-5}$	240	なし

【0102】

\* \* 【表4】

比較例	イオン伝導度 (S/cm)	分解点 (°C)	腐食の有無
1	$4.1 \times 10^{-8}$	—	—
2	$5.4 \times 10^{-8}$	—	—
3	$4.7 \times 10^{-8}$	—	—
4	$5.2 \times 10^{-8}$	—	—
5	$1.1 \times 10^{-5}$	—	あり
6	$1.0 \times 10^{-5}$	—	あり
7	$1.2 \times 10^{-5}$	180	—

【0103】

【発明の効果】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、従来のイオン伝導性高分子電解質と同等の伝導度を有し、かつ腐食性や危険性のない安全な新規電解質であり、耐熱性にも優れている。

※

※【0104】本発明のイオン伝導性高分子電解質は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイの電解質、プラスチックサーミスタのインピーダンス調整用添加剤の他、各種有機高分子の静電防止加工用導電材料、センサー等にも用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
)

識別記号

F I

テマコード(参考)

C08F 290/06  
H01M 6/18  
10/40C08F 290/06  
H01M 6/18  
10/40E  
B

JP 2000-173343

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a safe ion conductivity polyelectrolyte without corrosive or danger in more detail about the ion conductivity polyelectrolyte used for a lithium cell, the electrolyte of an electrochromic display, the additive for impedance adjustment of a plastics thermistor, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, electronic equipment which makes a cellular phone the start, such as a personal digital assistant device and a note type personal computer, spreads, and the demand to a small and lightweight power supply is increasing.

[0003] As these power supplies for electronic equipment, small, lightweight and mass a nickel hydride battery, a lithium cell, etc. are developed. Especially a lithium secondary battery does not have a memory effect, and it has come to occupy the mainstream of a rechargeable battery by output voltage being high etc.

[0004] As an electrolyte of a lithium cell, although lithium salt, such as a tetrafluoro phosphoric-acid lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), a lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ), and a trifluoroacetic-acid lithium ( $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ), is known, generally in consideration of the danger that it can set at the time of a short circuit, and the charge-and-discharge property, it is used as a liquid electrolyte made to dissolve the above-mentioned lithium salt in non-proton nature quantity polar solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and dimethoxyethane.

[0005] However, when a sheathing can is damaged or it corrodes, the lithium cell using such a liquid electrolyte starts a liquid spill, and the serious damage for the circuit board is caused, or it has a possibility of causing accident, such as a fire, depending on the case.

[0006] As a safer electrolyte, it is in JP,63-55811,A, for example. The solid-state polyelectrolyte which consists of a constructed type resin of a bridge which a 3 functionality polyoxyalkylene glycerol and alkylene diisocyanate are made to react, and is obtained, and an inorganic ion salt In JP,1-107471,A, an ethyleneoxide-propylene oxide copolymer, The polyelectrolyte which consists of a macromolecule which the organic substance and the glycerol which have two functional groups are made to react, and is obtained, and lithium salt to JP,2-138364,A The polyelectrolyte which consists of a bridge formation polymer which a polyethylene glycol, a 3 functionality polyol, and the poly isocyanate are made to react, and is obtained, and an alkali-metal salt is indicated.

[0007] Only as an electrolyte for lithium cells, it is made to mix with insulating organic macromolecules, such as a urethane resin and a nylon-urethane copolymerization resin, and these polyelectrolytes are used also as a conductive grant material, and are broadly applied to antistatic [ of a plastic ], electric conduction-ization of the various rolls for electrophotography machines, etc. as indicated by JP,2-199163,A.

[0008] However, although it was possible in any case for these polyelectrolytes to have dissolved the above-mentioned lithium salt, and to have made a liquid electrolyte into a solid electrolyte, when a sheathing can was damaged, it reacted with the moisture in air, and the hydrogen fluoride of deep

etching nature was generated, and troubles, like there is danger of explosion by heating remained.

[0009] Moreover, with a conductive grant material, and the opportunity for the product after processing to contact the skin etc. could not use the tetrafluoro phosphoric-acid lithium or trifluoroacetic-acid lithium which are made to generate the hydrogen fluoride of deep etching nature, but could not but use the dangerous lithium perchlorate of explosion by heating practical.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the safe new ion conductivity polyelectrolyte which solves the above-mentioned trouble and has neither corrosive nor danger, and is offering the new ion conductivity polyelectrolyte excellent in thermal resistance.

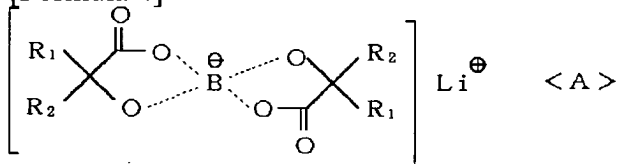
[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons find out the ion conductivity polyelectrolyte which can attain the above-mentioned technical problem, and came to complete this invention.

[0012] Namely, this invention is an ion conductivity polyelectrolyte characterized by the bird clapper from the lithium salt of the boron complex compound expressed with the following general formula <A>, and the organic macromolecule which has a polyether segment. It is the ion conductivity polyelectrolyte to which the content of this lithium salt is characterized by being 0.1-2.2 mols/kg. In addition, the polyether segment of an organic macromolecule is the ion conductivity polyelectrolyte characterized by being one sort chosen from the polyethylene oxide (it is written as "PEO" below), the polypropylene oxide (it is written as "PPO" below), or the PEO-PPO copolymer.

[0013]

[Formula 4]



[0014] R1 shows among a formula the benzene ring of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, substitution, or not replacing, and a naphthalene ring, and R2 shows the benzene ring of substitution or not replacing, and a naphthalene ring.

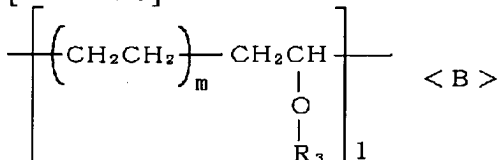
[0015] Moreover, this invention is an ion conductivity polyelectrolyte which has the lithium salt and the polyether segment of the boron complex compound expressed with the above-mentioned general formula <A>, and is characterized by the bird clapper from the organic macromolecule whose mole fractions of a polyether segment recurrence smallest unit are 0.2-1.0.

[0016] Moreover, this invention is an ion conductivity polyelectrolyte which has the lithium salt and the polyether segment of the boron complex compound expressed with the above-mentioned general formula <A> in a side chain, and is characterized by the bird clapper from the organic macromolecule whose mole fractions of a polyether segment recurrence smallest unit are 0.2-0.8.

[0017] Furthermore, this invention is an ion conductivity polyelectrolyte characterized by the bird clapper from the organic macromolecule of the comb type structure expressed with lithium salt, and the following general formula <B> or general formula <C> of the boron complex compound expressed with the above-mentioned general formula <A>.

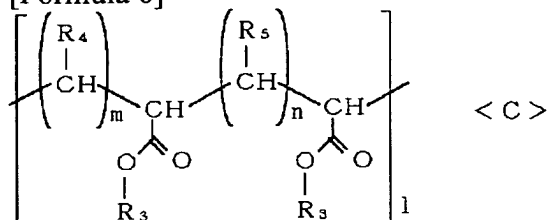
[0018]

[Formula 5]



[0019]

[Formula 6]



[0020] R3 shows a polyether segment among a formula, and R4 and R5 show a hydrogen atom or a methyl group. Moreover, l, m, and n show a positive integer.

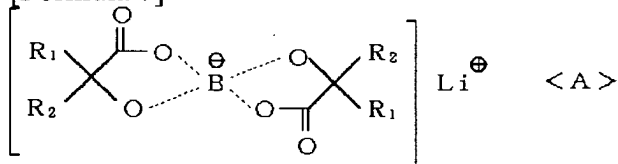
[0021] Moreover, this invention is an ion conductivity polyelectrolyte to which the number of mols of the polyether segment recurrence smallest unit in an organic macromolecule is characterized by the mole fractions of 3-18, and/or a polyether segment recurrence smallest unit being 0.2-0.8 in the ion conductivity polyelectrolyte which consists of an organic macromolecule of the comb type structure expressed with lithium salt, and the above-mentioned general formula <B> or general formula <C> of the boron complex compound expressed with the above-mentioned general formula <A>.

[0022] this invention is explained in detail hereafter.

[0023] The lithium salt used for this invention is lithium salt of a boron complex compound expressed with the following general formula <A> in consideration of the load to the solubility to an organic macromolecule, toxicity, or environment, and safety.

[0024]

[Formula 7]



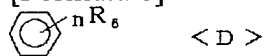
[0025] R1 shows among a formula the benzene ring of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, substitution, or not replacing, and a naphthalene ring, and R2 shows the benzene ring of substitution or not replacing, and a naphthalene ring.

[0026] As an alkyl group of the carbon numbers 1-4 of R1, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, an iso-butyl, a sec-butyl, and a tert-butyl are raised.

[0027] In the case of the benzoic-acid derivative by which R1 and R2 are expressed with the following general formula <D>, R6 which is a substituent is a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, and a halogen atom, and when you may exist and it exists [ two or more ], even if R6 has same each, it may differ. [ two or more ] n is the positive integer of 1-5.

[0028]

[Formula 8]

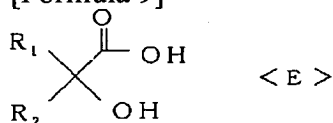


[0029] As an alkyl group of carbon numbers 1-4, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, An iso-propyl group, n-butyl, an iso-butyl, a sec-butyl, and a tert-butyl as an alkoxy group of carbon numbers 1-4 As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom are raised for a methoxy machine, an ethoxy basis, n-propyloxy machine, an iso-propyloxy machine, n-butyloxy machine, an iso-butyloxy machine, a sec-butyloxy machine, and a tert-butyloxy machine.

[0030] It is easily obtained by making it react for about 2 hours, adding the compound expressed with the following general formula <E> (R1 and R2 are the same as a general formula <A> among a formula.) to the solution of a boric acid and a lithium hydroxide, and agitating it at the temperature of 80 degrees C, for example, as a method of obtaining the lithium salt of the boron complex compound used for this invention.

[0031]

[Formula 9]

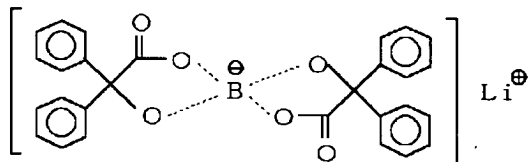


[0032] The lithium salt of the boron complex compound used for this invention is shown below. In addition, a compound number is used in common also in an example.

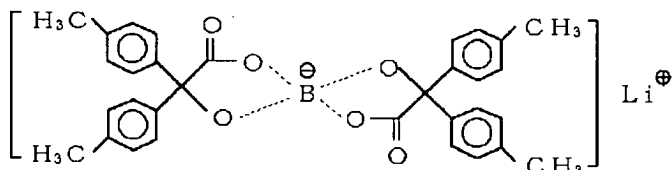
[0033]

[Formula 10]

化合物 1



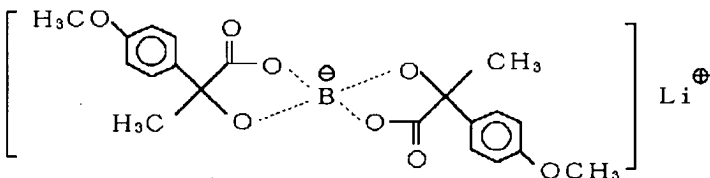
化合物 2



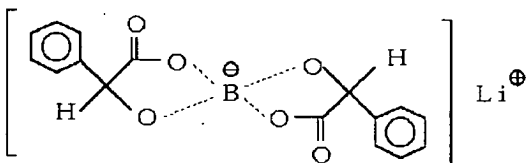
[0034]

[Formula 11]

化合物 3



化合物 4



[0035] Moreover, the organic macromolecule used for this invention is a compound which has a polyether segment in a principal chain or a side chain, and the mole fractions of a polyether segment recurrence smallest unit are 0.2-1.0.

[0036] Conductivity is not discovered when the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit is less than 0.2.

[0037] As a polyether segment, it is one sort chosen from PEO, PPO, or the PEO-PPO copolymer.

[0038] As an organic macromolecule which has a polyether segment in a principal chain, PEO, PPO, and a PEO-PPO copolymer are raised and the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit is 1.0 at this time. [0039] Moreover, as for the mole fraction of a polyether segment recurrence

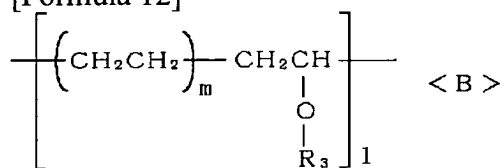
smallest unit, in the case of the organic macromolecule which has a polyether segment in a side chain, 0.2-0.8 are desirable.

[0040] For the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit, conductivity is not discovered the case of less than 0.2. Moreover, in order to approach from 0.8 the property of a compound of the rate of a polyether segment increasing in an adult case, and having a polyether segment in a principal chain, thermal resistance falls.

[0041] Furthermore, as an organic macromolecule which has a polyether segment in a side chain, when thermal resistance and compatibility with other resins are taken into consideration, the compound of the tandem-type structure expressed with the following general formula <B> or a general formula <C> is desirable.

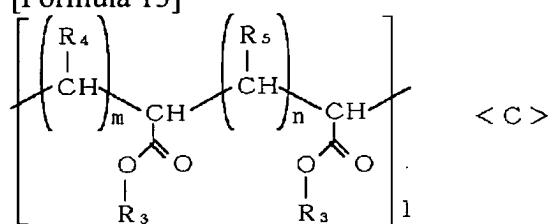
[0042]

[Formula 12]



[0043]

[Formula 13]



[0044] R3 shows a polyether segment among a formula, and R4 and R5 show a hydrogen atom or a methyl group. Moreover, l, m, and n show a positive integer.

[0045] As a polyether segment, it is one sort chosen from PEO, PPO, or the PEO-PPO copolymer.

[0046] As for the number of mols of a polyether segment recurrence smallest unit, in the compound of the comb type structure expressed with the above-mentioned general formula <B> or a general formula <C>, 3-18 are desirable.

[0047] Conductivity is not discovered when the number of mols of a polyether segment recurrence smallest unit is less than three. Moreover, in order to approach from 18 the property of an organic macromolecule of the rate of a polyether segment increasing in an adult case, and having a polyether segment in a principal chain, thermal resistance falls.

[0048] Moreover, as for the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit, in the compound expressed with the above-mentioned general formula <B> or a general formula <C>, 0.2-0.8 are desirable.

[0049] For the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit, conductivity is not discovered the case of less than 0.2. Moreover, in order to approach from 0.8 the property of an organic macromolecule of the rate of a polyether segment increasing in an adult case, and having a polyether segment in a principal chain, thermal resistance falls.

[0050] As a compound of the comb type structure expressed with the general formula <B> used by this invention, that to which the graft polymerization of the polyether was carried out is raised, as a vinyl ester of an aliphatic carboxylic acid, vinyl acetate, a propionic-acid vinyl, a butanoic acid vinyl, etc. are raised to the saponification object of the copolymer of ethylene and the vinyl ester of an aliphatic carboxylic acid, and PEO, PPO, or a PEO-PPO copolymer is raised to it as a polyether.

[0051] First, the compound of the comb type structure expressed with a general formula <B> is 190 degrees C in pressure 1,400 kg/cm<sup>2</sup> and temperature among a reactor, carries out copolymerization of

ethylene and the vinyl acetate under existence of polymerization initiator tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate and a regulator propane, and obtains an ethylene vinylacetate copolymer. Subsequently, methyl alcohol and a sodium hydroxide are added, after making it react for 2 hours and making it saponify at the temperature of 65 degrees C, volatile matter is made to remove at the temperature of 140 degrees C, and an ethylene-vinyl alcohol copolymer is obtained. Furthermore, after adding a potassium hydroxide to the obtained copolymer, it is obtained by adding PEO intermittently and carrying out graft polymerization at the temperature of 180 degrees C.

[0052] What carried out the graft polymerization of the polyether to the carboxylic-acid section of the polymer of a unsaturated carboxylic acid and the copolymer of an alkylene and a unsaturated carboxylic acid as a compound of the comb type structure expressed with the general formula <C> used by this invention is raised, as a unsaturated carboxylic acid, ethylene, a propylene, etc. are raised as an alkylene and PEO, PPO, and a PEO-PPO copolymer are raised for an acrylic acid, a crotonic acid, etc. as a polyether.

[0053] First, the compound of the comb type structure expressed with a general formula <C> is 190 degrees C in pressure 1,400 kg/cm<sup>2</sup> and temperature among a reactor, carries out copolymerization of ethylene and the vinyl acetate under existence of polymerization initiator tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate and a regulator propane, and obtains an ethylene vinylacetate copolymer. Subsequently, after adding a potassium hydroxide to the obtained copolymer, it is obtained by adding PEO intermittently and carrying out graft polymerization at the temperature of 180 degrees C.

[0054] After the ion conductivity polyelectrolyte of this invention dissolves the method of making it add directly and dissolving the lithium salt of a boron complex compound into the organic macromolecule which has a polyether segment, or the lithium salt of a boron complex compound and the organic macromolecule which has a polyether segment in a solvent, it can be obtained by the method of obtaining general ion conductivity polyelectrolytes, such as a method of making a solvent removing.

[0055] The content of the lithium salt in the ion conductivity polyelectrolyte of this invention is 0.1-2.2 mols/kg.

[0056] When the content of lithium salt is less than 0.1 mols/kg, the numbers of ion used as a carrier run short, and conductivity is not discovered. Moreover, since mobility of ion falls by the increase in the number of ion from kg in 2.2 mols /in an adult case, conductivity is not discovered.

[0057] The ion conductivity polyelectrolyte of this invention has conductivity equivalent to the conventional ion conductivity polyelectrolyte, is a safe new electrolyte without corrosive or danger, and is further excellent also in thermal resistance.

[0058] The ion conductivity polyelectrolyte of this invention is used for the electrical conducting material for electrostatic prevention processing of various organic macromolecules besides the additive for impedance adjustment of a lithium cell, the electrolyte of an electrochromic display, and a plastics thermistor, a sensor, etc.

[0059]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the form of implementation of invention is explained based on an example and the example of comparison. The "section" in an example expresses the "weight section." In addition, this invention is not limited at all by these examples.

[0060] As example 1 lithium salt, the "compound 1" 4.7 section (content : 1.0 mols/(kg)), And the PEO graft polymerization object (average molecular weight : 5,200, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : 4, polyether segment recurrence smallest unit mole fraction : 0.8) 10 section of the poly crotonic acid is added to the acetone 50 section as an organic macromolecule of comb type structure. After stirring for 1 hour and making it dissolve at a room temperature, heated in temperature of 40 degrees C, the acetone was made to remove, and the light yellow wax-like solid-state was obtained. Composition is shown in Table 1.

[0061] When the obtained solid-state was put into the cell for the measurement made from Teflon and conductivity with a temperature of 25 degrees C was measured by the complex-impedance method using the circuit element measuring instrument (a 3531Z highness circuit tester, product made from Hioki Electrical machinery), it was  $1.6 \times 10^{-5}$  S/cm. A result is shown in Table 3.

[0062] In order to see the thermal stability of the obtained solid-state, when the decomposition start point was measured using differential \*\*\*\* weight simultaneous measurement equipment (TG/DTA6300, product made from SEIKO Electronic industry), it was 360 degrees C. A result is shown in Table 3.

[0063] Furthermore, it carried out by the method of showing the corrosive examination by lithium salt below.

[0064] After having made it knead at the temperature of 130 degrees C after making the polyurethane-resin 18 section add and mix the solid-state 2 obtained section, and making it fabricate in the shape of a string, it cut finely, and it pressed and the sheet was produced, after carrying out melting on a hotpress with a temperature of 150 degrees C. Although the obtained sheet was left indoors and change of a sheet was seen visually, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0065] In example 2 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO-PPO copolymer graft polymerization object (average molecular weight : 5,000, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : mole fraction of 4 and polyether segment recurrence smallest unit : 0.8) 10 section of an acrylic-acid-crotonic-acid copolymer as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 1.

[0066] The conductivity measured like the example 1 was  $1.5 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 350 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0067] In example 3 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO graft polymerization object (average molecular weight : 4,600, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : 3, polyether segment recurrence smallest unit mole fraction : 0.75) 10 section of a polyacrylic acid as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 1.

[0068] The conductivity measured like the example 1 was  $1.7 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 340 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0069] In example 4 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO-PPO block-copolymer graft polymerization object (average molecular weight : 4,600, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : mole fraction of 4 and polyether segment recurrence smallest unit : 0.55) 10 section of an acrylic-acid-ethylene copolymer as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 1.

[0070] The conductivity measured like the example 1 was  $1.6 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 340 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0071] In example 5 example 1 as lithium salt The "compound 4" 2.6 section (content : 0.8 mols/(kg)), and as an organic macromolecule of comb type structure Ethylene-vinyl alcohol (It is written as "VA" below) Except having used the PEO-PPO block-copolymer graft polymerization object (average molecular weight : 4,500, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : mole fraction of 18 and polyether segment recurrence smallest unit : 0.69) 10 section of a copolymer The light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1. Composition is shown in Table 1.

[0072] The conductivity measured like the example 1 was  $1.6 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 330 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0073] In example 6 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO graft polymerization object (average molecular weight : 4,000, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : mole fraction of 10 and polyether segment recurrence smallest unit : 0.55) 10 section of an ethylene-VA copolymer as lithium salt as an organic macromolecule of the "compound 3" 2.8 section (content : 0.7 mols/(kg)) and comb type structure. Composition is shown in Table 1.

[0074] The conductivity measured like the example 1 was  $1.8 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start



point was 310 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0075] In example 7 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO graft polymerization object (average molecular weight : 5,200, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : 18, polyether segment recurrence smallest unit mole fraction : 0.95) 10 section of the poly crotonic acid as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 1.

[0076] The conductivity measured like the example 1 was  $2.3 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 250 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0077] In example 8 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO-PPO copolymer graft polymerization object (average molecular weight : 4,600, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : 20, polyether segment recurrence smallest unit mole fraction : 0.67) 10 section of an acrylic-acid-ethylene copolymer as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 1.

[0078] The conductivity measured like the example 1 was  $2.0 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 240 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0079] It was made to dissolve, agitating the "compound 1" 7.1 section (content : 1.5 mols/(kg)) at the temperature of 40 degrees C as example 9 lithium salt, for 1 hour, after adding a polyether segment to the PEO-PPO copolymer (average molecular weight : 1,300 and PEO/PPO mole-ratio = mole fraction of 3/7 and polyether segment recurrence smallest unit : 1.0) 10 section as an organic macromolecule which it has in a principal chain, and the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained. Composition is shown in Table 1.

[0080] The conductivity measured like the example 1 was  $2.8 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 230 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0081] In example 10 example 9, the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained like the example 9 except having used the PEO-PPO copolymer (average molecular weight : 2,200 and PEO/PPO mole-ratio = mole fraction of 1/9 and polyether segment recurrence smallest unit : 1.0) 10 section as an organic macromolecule which has a polyether segment in a principal chain. Composition is shown in Table 1.

[0082] The conductivity measured like the example 1 was  $2.6 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 260 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0083] In example 11 example 9, the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained like the example 9 except having used the PEO-PPO copolymer (average molecular weight : 1,700 and PEO/PPO mole-ratio = mole fraction of 1/1 and polyether segment recurrence smallest unit : 1.0) 10 section as an organic macromolecule which has a polyether segment in a principal chain. Composition is shown in Table 1.

[0084] The conductivity measured like the example 1 was  $2.7 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 240 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0085] In example 12 example 9, the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained like the example 9 except having used the PEO (average molecular weight : mole fraction of 600 and polyether segment recurrence smallest unit : 1.0) 10 section as an organic macromolecule which has the "compound 2" 6.4 section (content : 1.2 mols/(kg)) and a polyether segment in a principal chain as lithium salt. Composition is shown in Table 1.

[0086] The conductivity measured like the example 1 was  $2.1 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 230 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0087] In example 13 example 9, the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained like the example 9 except having used the PPO (average molecular weight : mole fraction of 2,000 and polyether segment

recurrence smallest unit : 1.0) 10 section as an organic macromolecule which has the "compound 3" 4.9 section (content : 1.2 mols/(kg)) and a polyether segment in a principal chain as lithium salt.

Composition is shown in Table 1.

[0088] The conductivity measured like the example 1 was  $2.0 \times 10^{-5}$  S/cm, and the decomposition start point was 240 degrees C. Moreover, in a corrosive examination, it was changeless also after three months. A result is shown in Table 3.

[0089] In example of comparison 1 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO-PPO copolymer graft polymerization object (average molecular weight : 4,700, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : 10, polyether segment recurrence smallest unit mole fraction : 0.1) 10 section of an acrylic-acid-ethylene copolymer as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 2. The conductivity measured like the example 1 is  $4.1 \times 10^{-8}$  S/cm, and conductivity did not discover it. A result is shown in Table 4.

[0090] In example of comparison 2 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the PEO graft polymerization object (average molecular weight : 5,200, number of mols of polyether segment recurrence smallest unit : 2, polyether segment recurrence smallest unit mole fraction : 0.67) 10 section of the poly crotonic acid as an organic macromolecule of comb type structure. Composition is shown in Table 2. The conductivity measured like the example 1 is  $5.4 \times 10^{-8}$  S/cm, and conductivity did not discover it. A result is shown in Table 4.

[0091] In example of comparison 3 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the "compound 1" 0.2 section (content : 0.05 mols/(kg)) as lithium salt. Composition is shown in Table 2. The conductivity measured like the example 1 is  $4.7 \times 10^{-8}$  S/cm, and conductivity did not discover it. A result is shown in Table 4.

[0092] In example of comparison 4 example 1, the light yellow wax-like solid-state was obtained like the example 1 except having used the "compound 1" 14.1 section (content : 3.0 mols/(kg)) as lithium salt. Composition is shown in Table 2. The conductivity measured like the example 1 is  $5.2 \times 10^{-8}$  S/cm, and conductivity did not discover it. A result is shown in Table 4.

[0093] Within the example of comparison 5 glove box, as lithium salt, after adding the tetrafluoro phosphoric-acid lithium (LiPF<sub>6</sub>) 1.5 section (content : 1.0 mols/(kg)) to the PEO-PPO copolymer (average molecular weight : 1,300 and PEO/PPO mole-ratio = mole fraction of 3/7 and polyether segment recurrence smallest unit : 1.0) 10 section as an organic macromolecule which has a polyether segment in a principal chain, agitate for 1 hour, it was made to dissolve, and the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained. Composition is shown in Table 2.

[0094] The conductivity measured like the example 1 was  $1.1 \times 10^{-5}$  S/cm. Moreover, in the corrosive examination, the corrosion of the sheet by the generated hydrogen fluoride was seen three days after, it became brown in some places, and the hole was open. A result is shown in Table 4.

[0095] In the example 5 of example of comparison 6 comparison, the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained like the example 5 of comparison except having used the trifluoroacetic-acid lithium (CF<sub>3</sub>COOLi) 1.2 section (content : 1.0 mols/(kg)) as lithium salt. Composition is shown in Table 2.

[0096] The conductivity measured like the example 1 was  $1.0 \times 10^{-5}$  S/cm. Moreover, in the corrosive examination, the corrosion of the sheet by the generated hydrogen fluoride was seen three days after, it became brown in some places, and the hole was open. A result is shown in Table 4.

[0097] In the example 5 of example of comparison 7 comparison, the light \*\*\*\*\*-like liquid was obtained like the example 5 of comparison except having used the lithium-perchlorate (LiClO<sub>4</sub>) 1.1 section (content : 1.0 mols/(kg)) as lithium salt. Composition is shown in Table 2.

[0098] Although the conductivity measured like the example 1 was  $1.2 \times 10^{-5}$  S/cm and the decomposition start point was 180 degrees C, it was very dangerous to heat above 180 degrees C with unusual generation of heat by the lithium perchlorate. A result is shown in Table 4.

[0099]

[Table 1]

実施例	リチウム塩部 (含有量: モル/Kg)	有機高分子部 (平均分子量, ホリエーテルメント繰返し最小単位のモル数, モル分率)
1	化合物 1 4.7(1.0)	ホリクロン酸の PEO グraft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 4, モル分率: 0.8)
2	化合物 1 4.7(1.0)	アクリル酸-クロトン酸共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 5000, モル数: 4, モル分率: 0.8)
3	化合物 1 4.7(1.0)	ホリタリル酸の PEO グraft 重合体 10 (平均分子量: 4600, モル数: 3, モル分率: 0.75)
4	化合物 1 4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4600, モル数: 4, モル分率: 0.55)
5	化合物 4 2.6(0.8)	エチレン-VA 共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4500, モル数: 18, モル分率: 0.69)
6	化合物 3 2.8(0.7)	エチレン-VA 共重合体の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 4000, モル数: 10, モル分率: 0.55)
7	化合物 1 4.7(1.0)	ホリクロン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 18, モル分率: 0.95)
8	化合物 1 4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4600, モル数: 20, モル分率: 0.67)
9	化合物 1 7.1(1.5)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)
10	化合物 1 7.1(1.5)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量: 2200, モル分率: 1.0)
11	化合物 1 7.1(1.5)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量: 1700, モル分率: 1.0)
12	化合物 2 6.4(1.2)	PEO 10 (平均分子量: 600, モル分率: 1.0)
13	化合物 3 4.9(1.2)	PP0 10 (平均分子量: 2000, モル分率: 1.0)

[0100]

[Table 2]

比較例	リチウム塩部 (含有量: モル/Kg)	有機高分子部 (平均分子量, ホリエーテルメント繰返し最小単位のモル数, モル分率)
1	化合物 1 4.7(1.0)	アクリル酸-エチレン共重合体の PEO-PP0 共重合体 graft 重合体 10 (平均分子量: 4700, モル数: 10, モル分率: 0.1)
2	化合物 1 4.7(1.0)	ホリクロン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 2, モル分率: 0.67)
3	化合物 1 0.2(0.05)	ホリクロン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 4, モル分率: 0.8)
4	化合物 1 14.1(3.0)	ホリクロン酸の PEO graft 重合体 10 (平均分子量: 5200, モル数: 4, モル分率: 0.8)
5	LiPF <sub>6</sub> 1.5(1.0)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)
6	CF <sub>3</sub> COOLi 1.2(1.0)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)
7	LiClO <sub>4</sub> 1.1(1.0)	PEO-PP0 共重合体 10 (平均分子量: 1300, モル分率: 1.0)

[0101]

[Table 3]

実施例	イオン伝導度 (S/cm)	分解点 (°C)	腐食の有無
1	$1.6 \times 10^{-5}$	360	なし
2	$1.5 \times 10^{-5}$	350	なし
3	$1.7 \times 10^{-5}$	340	なし
4	$1.6 \times 10^{-5}$	340	なし
5	$1.6 \times 10^{-5}$	330	なし
6	$1.8 \times 10^{-5}$	310	なし
7	$2.3 \times 10^{-5}$	250	なし
8	$2.0 \times 10^{-5}$	240	なし
9	$2.8 \times 10^{-5}$	230	なし
10	$2.6 \times 10^{-5}$	260	なし
11	$2.7 \times 10^{-5}$	240	なし
12	$2.1 \times 10^{-5}$	230	なし
13	$2.0 \times 10^{-5}$	240	なし

[0102]

[Table 4]

比較例	イオン伝導度 (S/cm)	分解点 (°C)	腐食の有無
1	$4.1 \times 10^{-8}$	—	—
2	$5.4 \times 10^{-8}$	—	—
3	$4.7 \times 10^{-8}$	—	—
4	$5.2 \times 10^{-8}$	—	—
5	$1.1 \times 10^{-5}$	—	あり
6	$1.0 \times 10^{-5}$	—	あり
7	$1.2 \times 10^{-5}$	180	—

[0103]

[Effect of the Invention] The ion conductivity polyelectrolyte of this invention is a safe new electrolyte which has conductivity equivalent to the conventional ion conductivity polyelectrolyte, and has neither corrosive nor danger, and is excellent also in thermal resistance.

[0104] The ion conductivity polyelectrolyte of this invention is used for the electrical conducting material for electrostatic prevention processing of various organic macromolecules besides the additive for impedance adjustment of a lithium cell, the electrolyte of an electrochromic display, and a plastics thermistor, a sensor, etc.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

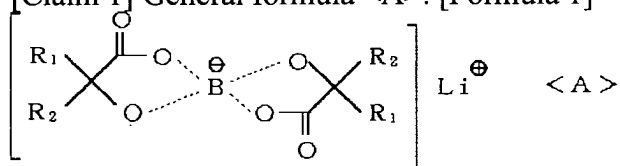
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula &lt;A&gt;. [Formula 1]



(-- R1 shows among a formula the benzene ring of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, substitution, or not replacing, and a naphthalene ring, and R2 shows the benzene ring of substitution or not replacing, and a naphthalene ring (on conductivity polyelectrolyte characterized by the bird clapper from the lithium salt of the boron complex compound expressed with), and the organic macromolecule which has a polyether segment.

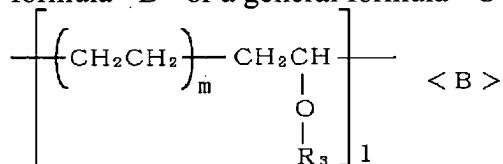
[Claim 2] The ion conductivity polyelectrolyte according to claim 1 to which the content of lithium salt is characterized by being 0.1 mols/kg or more 2.2 mols/kg or less.

[Claim 3] The ion conductivity polyelectrolyte according to claim 1 or 2 characterized by a polyether segment being one sort chosen from the polyethylene-oxide, polypropylene-oxide, or polyethylene-oxide-polypropylene-oxide copolymer.

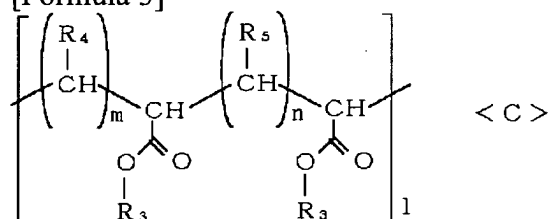
[Claim 4] An ion conductivity polyelectrolyte given in any 1 term of a claim 1 to the claim 3 to which the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit is characterized by or more 0.2 being 1.0 or less.

[Claim 5] An ion conductivity polyelectrolyte given in any 1 term of a claim 1 to the claim 3 to which an organic macromolecule has a polyether segment in a side chain, and the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit is characterized by or more 0.2 being 0.8 or less.

[Claim 6] The organic macromolecule which has a polyether segment in a side chain is a general formula <B> or a general formula <C>. [Formula 2]



[Formula 3]



(R3 shows a polyether segment among a formula, and R4 and R5 show a hydrogen atom or a methyl group.) Moreover, l, m, and n show a positive integer. Ion conductivity polyelectrolyte given in any 1 term of a claim 1 to the claim 3 characterized by being the compound of the tandem-type structure expressed.

[Claim 7] The ion conductivity polyelectrolyte according to claim 6 to which the number of mols of a polyether segment recurrence smallest unit is characterized by or more 3 being 18 or less.

[Claim 8] The ion conductivity polyelectrolyte according to claim 6 or 7 to which the mole fraction of a polyether segment recurrence smallest unit is characterized by or more 0.2 being 0.8 or less.

---

[Translation done.]